

(11)特許出願公開番号  
特開2001-180113  
(P2001-180113A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>8</sup> (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 1		5 2 2 F 5 D 0 2 9
	5 2 2		5 2 2 D
		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平11-367612	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22)出願日	平成11年12月24日(1999. 12. 24)	(72)発明者	深野 達雄 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	加藤 直彦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74)代理人	100081776 弁理士 大川 宏

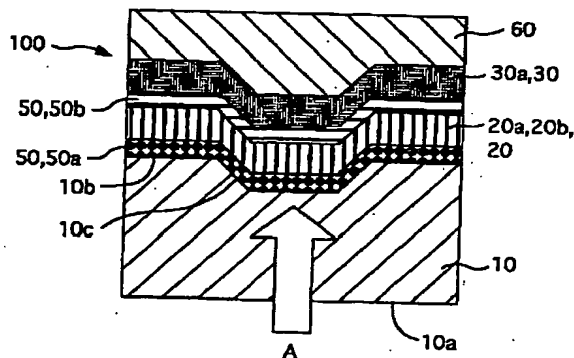
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 耐久性に優れていると共に、記録特性に優れた光記録媒体を提供することにある。

【解決手段】 記録層が、SnとBiとを含む第1層20と第1層20と近接しかつ外部エネルギーを付与することによって第1層20と反応する第2層30とを有し、Sn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層50が第1層20に積層されている光記録媒体100である。Sn-Bi合金は記録特性に優れ、Sn-Bi合金と反応する第2層30が積層されているので、第1層20と第2層30が反応させて光学特性を変化させやすく、記録特性が向上する。またSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層50が第1層20に積層されているのでこの被酸化層50が選択的に酸化され、Sn-Bi合金の腐食を遅らせ、耐久性が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録層を有し、外部エネルギーを付与することによって該記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体において、

前記記録層はSnとBiとを含む第1層と該第1層と近接しかつ外部エネルギーを付与することによって該第1層と反応する第2層とを有し、

前記Sn及び前記Biよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層が前記第1層の両側又は一方の側に積層されていることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記第1層は前記被酸化物質が添加されている請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記被酸化物質は少なくともGa及び/又はGeを構成要素とする物質である請求項1又は2記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記第2層はS、Se及びTeのうちの1種以上を構成要素とする物質又は酸素を構成要素とする物質を含む層である請求項1、2又は3記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外部エネルギーを付与することによって記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体に関する。特に詳しくは追記型コンパクトディスク(CD-R)やDVD-R等に用いることができる光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】CD-R等に用いられる光記録媒体は外部エネルギーを付与することによって記録層の光学特性を変化させて情報を記録する。従って記録時において記録層の反射率等の光学特性が変化しやすいこと即ち記録特性に優れていることと、非記録時において記録層の光学特性が変化しにくいこと即ち耐久性に優れていることとの両者が求められている。

【0003】即ち光記録媒体においては、外部エネルギーが付与される記録時においては記録層に物理的及び/又は化学的に反応が生じて、その反射率等の光学特性を変化させる必要がある。そして非記録時においては記録層において反応が生じることなくその光学特性をそのまま維持している必要がある。従って記録特性及び耐久性という観点からは、記録時においては物理的及び/化学的に反応が生じて光学特性が変化し、非記録時においては反応が生ぜず、光学特性が変化しない記録層の材料及び構成について開発が進められてきた。

【0004】例えば特公平6-78033号公報にはSn-Bi合金の層とこのSn-Bi合金の層に積層されたGe、Cr、Ti、Ni等の薄膜とを用いた光記録媒体が提案されている。記録層にSn-Bi合金の層を用いることによって記録特性及び耐酸化性が向上すると共に、Sn-Bi合金の層にGe等からなる金属又は半金

属の層(薄膜)を積層することによって更に耐酸化性を向上させようとする手法である。すなわち特公平6-78033号公報に記載された発明は、記録層にSn-Bi合金の層を用いることによって記録時における光学特性の変化を容易にするとともに非記録時における酸化等による光学特性の変化を抑制し、更にSn-Bi合金の層にGe等の薄膜を積層することによって更に非記録時における酸化等による光学特性の変化を抑制している。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】しかし特公平6-78033号に記載された発明においては、非記録時における酸化等による光学変化をある程度抑制できるとしても、外部エネルギーを付与することによって光学特性を変化させて情報を記録するのはSn-Bi合金の層が担っており、未記録部反射率が低く、記録特性に関して必ずしも十分とは言えない。また必ずしも高い耐久性を有しているとは言い難い。

【0006】本発明者は研究の結果Sn-Bi合金を記録層として用いるのが記録特性の向上の点で次のように有効であると認識していた。

20

【0007】即ちSn-Bi合金を基板上の成膜する時に、Sn-Bi合金は基板表面上で再結晶化するが、共晶性の金属であるのでその粒子の粒成長はある程度にまで抑制され、粒子の成長よりも粒子数の増加によって層が形成される。その結果記録層の形状が整ったものとなる。これによって光媒体のノイズレベルが下がり、結果的にC/N(carrier to noise ratio、即ちキャリアとノイズの出力レベルの比)の特性劣化が抑制され、優れた特性を有することができる。

30 【0008】またSnの融点は約232℃であるが、Sn-Bi合金の融点は約139℃である。従ってレーザー光の入射等による記録時においては、Sn-Bi合金の層は熔融し、反応性の高いSnが液相となりやすことからSn-Bi合金層に近接した他の層と反応し易くなり、高い変調度を得ることができる。ここで変調度とは記録前の反射率(A)から記録後の反射率(B)を引いた値の記録前の反射率に対する百分率である。即ち(A-B)/Aの値に100%を乗じた値である。

40 【0009】更にSn-Bi合金を記録層として成膜した場合、Sn-Bi合金が共晶性の金属であり、融点が約139℃と低いことから、この層はSn又はSn成分の多いSn-Biの微細な領域Pと、Bi又はBi成分の多いSn-Biの微細な領域Qとの少なくとも2つ以上の相から構成される。この場合領域Pは反応性が高く、領域Qは反応性が低いことから、記録層をSn-Bi合金の層とSn-Biに近接して積層された他の層との成膜時における反応を領域Qの存在によって抑制することができる。

50 【0010】そこで本発明者は従来から記録層がSn-

Bi合金の層とWO<sub>3</sub>等の酸化物質の層とからなる光記録媒体（国際出願番号PCT/J P 98/04675、国際公開番号WO 99/20472参照）や記録層がSn-Bi合金の層とGeS<sub>x</sub>（1<x≤2）の層とからなる光記録媒体を開発してきたが、更なる耐久性の向上、特に高温多湿環境における耐久性の向上が求められる。

【0011】そこで本発明の目的は、耐久性に優れていると共に、記録特性に優れた光記録媒体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は鋭意研究の結果、記録層を有し、外部エネルギーを付与することによって該記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体において、前記録層はSnとBiとを含む第1層と該第1層と近接しかつ外部エネルギーを付与することによって該第1層と反応する第2層とを有し、前記Sn及び前記Biよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層が前記第1層の両側又は一方の側に積層されていることを特徴とする光記録媒体を発明した。

【0013】即ち本発明の光記録媒体は、記録層がSn-Bi合金の層である第1層とこの反応する第2層とを有するので、外部エネルギーを付与することによってこの記録層の光学特性を著しく変化させて記録特性を向上することができる。

【0014】この場合本発明の光記録媒体は、記録層にSn-Bi合金を用いているので、上述したようにSn-Bi合金を含む第1層の形状は整ったものとなる。また第1層の微細組織は前記のごとく微細粒子から構成された状態のままであるので、光媒体のノイズレベルは抑制されたままで、結果的にC/N特性の劣化を抑制することができる。

【0015】またSn-Bi合金の融点は約139℃であり、レーザ光の入射等による記録時には、Sn-Bi合金の層は熔融し、反応性の高いSnが液相となりやすい。従ってSn-Bi合金層に近接した第2層と反応し易くなり、本発明の光記録媒体は高い変調度を得ることができる。

【0016】更にSn-Bi合金が共晶性の金属であり、融点が約139℃と低いことから、第1層はSn又はSn成分の多いSn-Biの微細な領域Pと、Bi又はBi成分の多いSn-Biの微細な領域Qとの少なくとも2つ以上の相から構成される。この場合領域Pは反応性が高く、領域Qは反応性が低いことから、本発明の光記録媒体は、Sn-Bi合金と第1層に近接した第2層との非記録時における反応を領域Qの存在によって抑制することができる。

【0017】また本発明の光記録媒体は、記録特性に優れたSn-Bi合金にSn及びBiよりも酸化されやす

い被酸化物質を含む被酸化層を第1層の両側又は一方の側に積層することによって耐酸化性等の耐久性の向上を達成している。

【0018】即ちSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層を第1層に積層することによって、被酸化層に含まれる被酸化物質がSnとBiよりも先に酸化され、Sn-Bi合金の酸化等による腐食を抑制することができる。また被酸化物質の酸化によって生成した酸化物の被膜が被酸化層に形成され、更にSn-Bi合金の酸化等による腐食を遅らせることができる。その結果非記録時における記録層の経時劣化を防止することができる。光記録媒体の耐久性を格段に向上することができる。なお被酸化物質としては、少なくともGe及び/又はGaを構成要素とする物質を用いるのが好ましい。Ge及び/又はGaは酸化されやすく記録層の耐酸化性に対する効果が大きいからである。

【0019】また被酸化物質は第1層にも添加されているのが好ましい。被酸化物質が第1層にも添加されているれば、第1層に含まれているSn-Bi合金よりも先に選択的に被酸化物質が酸化され、Sn-Bi合金の酸化等による腐食を遅らせる。またSn-Bi合金の表面に被酸化物質の酸化によって生成した酸化物の被膜が形成され、更に光記録媒体の酸化等による腐食を遅らせることができる。

【0020】また本発明の光記録媒体において、記録層の第2層は、S、Se、Teの1種以上を構成要素とする物質又は酸素を構成要素とする物質を含む層であることが好ましい。

【0021】即ち第2層がS、Se、Teの1種以上を構成要素とする物質を含む場合には、レーザ光の入射等による記録時において、第1層は熔融して、反応性の高いSnが液相となっているので、第1層に含まれるSnと第2層に含まれるS、Se、Teのうち少なくとも一種以上を構成要素とする物質とが反応し、硫化物（SnS、SnS<sub>2</sub>）、セレン化物（SnSe、SnSe<sub>2</sub>）、テルル化物（SnTe）等を形成すると考えられ、高い変調度を得ることができ、優れた記録特性を有することができる。

【0022】また第2層が酸素を構成要素とする物質を含む場合には、レーザ光の入射等による記録時において、第1層は熔融して、第1層に含まれるSn及び/又はBiと第2層に含まれる酸素を構成要素とする物質との間で酸化還元反応が生じ、Sn及び/又はBiの全部又は一部が酸化物に変化すると考えられ、高い変調度を得ることができ、優れた記録特性を有することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体は、外部エネルギーとして例えば記録用レーザ光等を照射することにより、記録層の光学特性を物理的及び/又は化学的に変

10

20

30

40

50

化させて情報を記録する光記録媒体である。この光記録媒体は、例えば音楽やデータ等が記録される光ディスク例えば、CD-R、DVD-R等に使用可能である。

【0024】（第1の実施の形態）本実施の形態の光記録媒体は、記録層を有し、外部エネルギーを付与することによってこの記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体であって、この記録層はSnとBiとを含む第1層とこの第1層と近接しかつ外部エネルギーを付与することによってこの第1層と反応するS、Se及びTeの一種以上を構成要素とする物質を含む第2層とを有し、Sn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層が第1層の両側又は一方の側に積層されている光記録媒体である。以下本実施の形態について説明する。

【0025】本実施の形態の光記録媒体は、基板と記録層と被酸化層と保護層とを積層して構成することができる。

【0026】基板は記録層及び保護層を担い、記録、再生等のための照射光を透過することができる透明な材料からなる。それ故に基材の材料は照射光に応じて選択することができる。通常その照射光としてレーザ光が使用される。その場合にはレーザ光を透過できる材料を選択すればよい。その材料としては例えばポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、アクリル等の透明な樹脂を用いることができる。これらの樹脂は軽量である点で優れている。或いは透明なガラスを用いてもよい。ガラスは機械的強度が高い点で優れている。

【0027】基板の形状については光記録媒体の用途に応じて選択すればよい。特に厚さについては光記録媒体の必要とする機械的強度が得られることが好ましい。

【0028】基板の記録層が積層される面にはレーザ光を案内するトラック（案内溝）を形成することができる。トラックの形状は光記憶媒体の形状、用途等に応じて適切に形成すればよく、円盤状の光記録媒体においては同心円状あるいはスパイラル状等に形成すればよい。

【0029】記録層はその光学特性を変化させて情報が記録される層である。この記録層の光学特性を変化させて情報を記録する。本実施の形態の光記録媒体においては、記録層はSnとBiとを含む第1層とこの第1層と近接し、S、Se、Teのうち少なくとも1種以上を構成要素とする物質を含む第2層とを有し、これら第1層と第2層は外部エネルギーの付与によって互いに反応する。

【0030】第1層にはSnとBiとが用いられている。Sn-Bi合金の融点は約139℃であり、レーザ光の入射等による記録時には、Sn-Bi合金を含む第1層は熔融し、反応性の高いSnは液相になりやすいので、容易に近接する第2層と反応することができる。またSn-Bi合金は上述したように光記録媒体のノイズレベルを下げ、C/N特性の劣化を抑制すること

ができる。第2層には所謂S、Se、Te等のカルコゲン元素を構成要素とする物質、例えば $\text{GeS}_x$  ( $1 < x \leq 2$ )、 $\text{Y}_2\text{S}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}_2$ 、 $\text{GeSe}_x$  ( $1 < x \leq 2$ )、 $\text{SeS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{PbTe}$ 、 $\text{TeI}_2$ 等を用いることができる。

【0031】本実施の形態においては、記録時におけるレーザ光の照射等によって第1層に含まれるSn-Bi合金は熔融してほぼ融液となり、反応性の高いSnがS、Se、Te等を構成要素とする物質と直接反応することができる。またSnが液相となっているので、SnとS、Se、Teの少なくとも1種以上を構成要素とする物質との反応が固相どうしの反応よりも反応性の高い液相と固相との反応となり、S、Se、Te等と化学反応しやすくなり、硫化物（ $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ ）、セレン化物（ $\text{SnSe}$ 、 $\text{SnSe}_2$ ）、テルル化物（ $\text{SnTe}$ ）等を生成することになる。その結果記録層の光学特性（反射率等）が変化して、情報を記録することができる。このように記録層が互いに反応する第1層と第2層とを有することにより、記録層の光学特性を著しく変化することができ、高い変調度を得ることができ、記録特性を著しく向上することができる。

【0032】更にSn-Bi合金は、上述したように、反応性の低いBi又はBi成分の多いSn-Biの微細な領域Qの存在によって第1層とS、Se、Teのうち少なくとも1種以上を構成要素とする物質を含む第2層との非記録時における反応を抑制することができる。

【0033】またこれら第1層と第2層との間にZnS、Si、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}_x$  ( $1 < x < 1.5$ )、C、ハイドロカーボン等を含む第3層を積層することができる。第3層を第1層と第3層との間に介在させることによって、非記録時における第1層と第2層との反応を更に抑制することができ、記録特性の劣化をより効率的に抑制することができる。

【0034】これら記録層は厚さは特に限定されるものではなく、適切な厚さにすることができる。本実施の形態においては記録層は積層されているので、第1層の厚さは概ね10～100nmとすればよく、第2層の厚さは概ね20～250nmとすればよい。また第3層の厚さは適切に選択すればよいが、第3層が反応を抑制する層としての特性を十分に引き出すためには0.5～5nmが好ましい。

【0035】記録層の形成はスパッタ法、真空蒸着法等の公知の方法を用いて行うことができる。

【0036】被酸化層はSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む層であり、第1層の両側又は一方の側に積層される。第1層の両側又は一方の側に被酸化層を積層することによって第1層の耐酸化性を向上することができる。即ち被酸化層に含まれる被酸化物質がSnとBiよりも先に酸化され、Sn-Bi合金の酸化等による腐食を抑制することができる。また被酸化物質が

酸化することによって生成した酸化物の被膜が被酸化層に形成され、更にSn-Bi合金の酸化等による腐食を遅らせることができる。その結果非記録時における記録層の経時劣化を防止することができ、光記録媒体の耐久性を格段に向上することができる。

【0037】被酸化層に用いる被酸化物質としては、Ga、Ge、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、Ti、Cr、Ni等を用いることができる。この場合Ti<sub>2</sub>Ga、In-Mg、Ta-La等のように合金化合物でも、Ge、Ga、Cr等のように単体で用いることができる。この場合被酸化物質として少なくともGe及び/又はGaを構成要素とする物質を用いるのが好ましい。Ge、Gaは酸化されやすく、記録層の耐酸化性に対する効果が大きいからである。

【0038】被酸化層の厚さは一般に0.5~30nmにすることができ、1~10nmが好ましい。被酸化層が積層されることによって、光記録媒体の耐久性が向上するが、特に厚さが1nm以上であると、耐久性の向上は顕著である。しかし厚さが10nm以上となると、記録特性例えば、C/N、反射率、記録パワー等の特性劣化が生じやすくなるので、これ以上の厚さに形成するのは好ましくない。

【0039】被酸化層の形成はスパッタ法、真空蒸着法、溶射法等の公知の方法で行うことができる。

【0040】なおSn及びBiより酸化されやすい被酸化物質をSnとBiとを含む第1層に添加することが好ましい。上述したようにこの被酸化物質としてGe、Ga、希土類金属等を用いることができる。また同様にGe及び/又はGaを用いるのが好ましい。Sn-Bi合金にSnよりも酸化されやすい被酸化物質を添加することによってSn-Bi合金そのものを改質して、Sn-Bi合金の耐酸化性を向上することができる。即ちSn-Bi合金にSnよりも酸化されやすい被酸化物質を添加することによって、この被酸化物質がSnとBiよりも先に酸化され、Sn-Bi合金の酸化等による腐食を抑制することができる。またこの被酸化物質が酸化して生成した酸化物の被膜がSn-Bi合金の表面に形成され、更に酸化等による腐食を遅らせることができる。その結果光記録媒体の耐久性を格段に向上することができる。

【0041】なおSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質の割合は適切な量にする必要がある。即ち被酸化物質の量が少なすぎると上述した優れた耐久性を発揮できなくなる。反対に被酸化物質の量が多すぎると被酸化物質の添加によって母合金であるSn-Bi合金の特性、特に融点や成膜時における結晶粒子径等に大きな影響を与えることにあり、光記録媒体の記録特性を劣化させることになる。例えばSn-Bi合金にGaを添加する場合は添加量が多いと融点を著しく低下させることになり、C/N特性の低下を引き起こす等して、実質上記

録媒体として使用できなくなる。一方Geを添加する場合は添加量が多いと融点を著しく上昇させることになり、記録パワーの上昇を引き起こしたり、反射率の低下等を引き起こす等して、やはり実質上光記録媒体として使用できなくなる。

【0042】従ってBiの組成が30~70原子%であるSn-Bi合金を母合金とした場合、Gaの添加量は、全成分を100原子%として、0.05~30原子%が好ましく、Geの添加量は、全成分を100原子%として、0.01~2原子%が好ましい。

【0043】保護層は記録層を保護する層である。例えばスピコート法によって紫外線硬化樹脂を用いて保護層を形成することができる。

【0044】(第2の実施の形態)本実施の形態の光記録媒体は、記録層を有し、外部エネルギーを付与することによってこの記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体であって、この記録層はSnとBiとを含む第1層とこの第1層と近接しかつ外部エネルギーを付与することによってこの第1層と反応する酸素を構成要素とする物質を含む第2層とを有し、Sn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層が第1層の両側又は一方の側に積層されている光記録媒体である。即ち本実施の形態では、記録層の第2層が酸素を構成要素とする物質を含む層である点で、第1の実施の形態の場合と異なっている。以下第1の実施の形態と異なっている部分を中心に説明する。

【0045】本実施の形態の光記録媒体は、基板と記録層と被酸化層と保護層とを積層して構成することができる。

【0046】基板は、第1の実施の形態の基板と同一の基板を用いることができる。従って第1の実施の形態の説明が妥当する。

【0047】本実施の形態の記録層は外部エネルギーを付与することによって互いに反応する第1層とこの第1層と近接する第2層とを有している点で第1の実施の形態と同様である。

【0048】第1層は、SnとBiとを含む層であり、第1の実施の形態の第1層と同一である。従って第1の実施の形態での説明が妥当する。

【0049】本実施の形態の第2層は酸素を構成要素とする物質を含む層である。第2層には、元素の周期表におけるCr、Mo、W等の6族、Fe、Ru等の8族、Co、Rh、Ir等の9族、Cu、Ag、Au等の11族及びTi、V、Mn、Ni、Re、Cd、As、Ge、Pb、Se、Te、Ce、Pr、Tbのうち少なくとも1つの元素を含む酸化物等の酸素を構成要素とする物質を用いることができる。例えば、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、SeO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>等の酸化物、GeON、Ce(OH)<sub>3</sub>、AgIO<sub>3</sub>等を用いることができる。

【0050】第2層が酸素を構成要素とする物質を含む場合には、レーザ光の入射等による記録時において第1層は熔融して、第1層に含まれるSn及び/又はBiと第2層に含まれる酸素を構成要素とする物質との間で酸化還元反応が生じ、Sn及び/又はBiの全部又は一部がSnO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物に変化すると考えられる。このように記録層が互いに反応する第1層と第2層とを有することにより、記録層の光学特性を著しく変化することができ、高い変調度を得ることができ、記録特性を著しく向上することができる。

【0051】また反応前又は反応後の物質が酸化物等の酸素を構成要素として含む物質が存在することから、熱や湿気等に強く耐環境性に優れ、非記録時においても不要な反応を抑制しやすい。

【0052】なおSnは酸素分子1mol量と結合する時に発生するエネルギー（以下、酸素結合エネルギーという）は概ね610kJである。従って第2層に含まれている酸化物等の酸素を構成要素とする物質としては、酸素分子1molを解離するときに必要なエネルギー（以下、酸素解離エネルギーという）を550kJ以下である酸化物等の酸素を構成要素とする物質を用いるのが好ましい。第1層の酸素結合エネルギーが第2層の酸素解離エネルギーより大きいので、第1層と第2層との反応が発熱反応となり、逆方向に反応が進むことがなく、記録データの保持特性を確保することができる。また酸素解離エネルギーが550kJを越えると酸素が解離しくくなり、反応性が低下する。例えば、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SeO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>等が好ましい。

【0053】上述したようにレーザ光の照射等によって第1層に含まれるSn及び/又はBiの全部/又は一部と第2層に含まれるWO<sub>3</sub>等の酸化物等とが酸化還元反応を生じ、Sn及び/又はBiの酸化物が生成する。そのため記録層の光学特性（反射率等）が変化して、情報を記録することができる。

【0054】なおこれら第1層と第2層との間にC（炭素）、 hidroカーボン、Si、SiNx（1<x<1.5）、Ti、W、Zr等を含む第3層を積層することができる。第3層を第1層と第3層との間に介在させることによって、非記録時における第1層と第2層との反応を抑制することができ、記録特性の劣化をより効率的に抑制することができる。

【0055】これら記録層は厚さは特に限定されるものではなく、適切な厚さにすることができる。第1層の厚さは概ね10～100nmとすればよく、第2層の厚さは概ね10～250nmとすればよい。また第3層の厚さは適切に選択すればよいが、第3層が反応を抑制する層としての特性を十分に引き出すためには0.5～10nmが好ましい。

【0056】記録層の形成は第1の実施の形態と同様

に、スパッタ法、真空蒸着法等の公知の方法を用いて行うことができる。

【0057】被酸化層は第1の実施の形態の場合と同一である。従って第1の実施の形態での説明が妥当する。即ちSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む層であり、第1層の両側又は一方の側に積層される。被酸化層に用いる被酸化物質についても、第1の実施の形態の場合と同様に、Ge、Ga、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、Ti、Cr、Ni等を用いることができ、少なくともGe及び/又はGaを構成要素とする物質を用いるのが好ましい。また被酸化層の厚さは一般に0.5～30nmにすることができ、1～10nmが好ましいのも第1の実施の形態の場合と同様である。更に被酸化層の形成はスパッタ法、真空蒸着法、溶射法等の公知の方法で行うことができる。

【0058】またSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質をSnとBiとを含む第1層に添加することが好ましい。第1の実施の形態の場合と同様である。従って第1の実施の形態での説明が妥当する。即ちこの被酸化物質としてGe、Ga、希土類金属等を用いることができる。Ge及び/又はGaを用いるのが好ましい。またSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質の割合は適切な量にする必要があり、Biの組成が30～70原子%であるSn-Bi合金を母合金とした場合、Gaの添加量は、全成分を100原子%として、0.05～30原子%が好ましく、Geの添加量は、全成分を100原子%として、0.01～2原子%が好ましい。

【0059】保護層は記録層を保護する層である。第1の実施の形態の場合と同様であり、例えばスピンコート法によって紫外線硬化樹脂を用いて保護層を形成することができる。

【0060】（その他の実施の形態）本発明の光記録媒体の実施の形態は、記録層を有し、外部エネルギーを付与することによって該記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体において、記録層はSnとBiとを含む第1層と該第1層と近接しかつ外部エネルギーを付与することによって第1層と反応する第2層とを有し、Sn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層が前記第1層の両側又は一方の側に積層されている光記録媒体であれば、上記第1及び第2の実施の形態に限られるものではない。

【0061】例えば記録層の第2層は、第1層と反応するのであれば、第1及び第2の実施の形態で述べた構成以外の層を積層してもよい。

【0062】またSnとBiとを含む第1層にAg、Au、In等を添加させることもできる。

【0063】また記録層の光学特性を変化させる外部エネルギーは特にレーザ光に限定されるものではない。光全般、電磁波等であってもよい。

【0064】

【実施例】以下実施例に基づいて本発明の光記録媒体について説明する。なお実施例との比較のために比較例も記載する。

【0065】【実施例1】本実施例1の光記録媒体は、記録層を有し、外部エネルギーを付与することによってこの記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体において、この記録層はSnとBiとを含む第1層とこの第1層に近接しかつ外部エネルギーを付与することによって第1層と反応する第2層とを有し、この第2層は酸素を構成要素とする物質としてWO<sub>3</sub>を含み、Sn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質としてGeからなる被酸化層が第1層の両側に積層されている光記録媒体である。本実施例1では外部エネルギーとしてレーザ光を用いた。図1に本実施例1にかかる光記録媒体の一部断面構成を示す。

【0066】本実施例1の光記録媒体100は全体として円盤状の形態をしている。図1に示すように基板10と被酸化層50と記録層の第1層20と被酸化層50と記録層の第2層30と保護層（樹脂層）60とが積層形成されている。基板10は、厚さ1.2mmの透明なポリカーボネート製であって、円盤状に形成されている。光情報の記録、再生のためのレーザ光は基板の一方面10aから矢印Aのように入射する。基板10のレーザ光入射側である一方面10aは平滑面であり、他方面10bにはレーザ光を導くためのスパイラル状のトラック（案内溝）10cが形成されている。

【0067】基板10の他方面10b上に被酸化層50としてGe膜50aが積層され、その上に記録層の第1層20としてSn-43原子%Bi膜20aが積層されている。このSn-43原子%Bi膜20aの上にまた被酸化層50としてGe膜50bが積層されている。更にこのGe膜50bの上に記録層の第2層30としてWO<sub>3</sub>膜30aが積層されている。即ち記録層の第1層20であるSn-43原子%Bi膜20aの基板10側及び基板10と反対側に被酸化層50であるGe膜50a、50bが積層されているという構成である。更に記録層の第2層30であるWO<sub>3</sub>膜30aの上に記録層を覆って保護するために紫外線硬化樹脂からなる保護層（樹脂層）60が形成されている。

【0068】実施例1の光記録媒体を下記のように作製した。

【0069】まず一方面10aに平滑面、他方面10bにトラック10cが形成された厚さ1.2mmのポリカーボネート製の円盤状の基板10を用意した。このトラック10cが形成された他方面10b上に、RFスパッタ法により、Ge膜50aをスパッタガス種：Ar、スパッタガス圧：4×10<sup>-1</sup>Pa、投入電力：250Wの成膜条件で、Geターゲットを用いて5nm成膜した。

【0070】次にこのGe膜50aの上にSn-43原子%Bi膜20aを、DCスパッタ法により、スパッタ

ガス種：Ar、スパッタガス圧：4×10<sup>-1</sup>Pa、投入電力：500Wの成膜条件にて、Sn-43原子%Biターゲットを用いて70nm成膜した。

【0071】このSn-43原子%Bi膜20aの上に更にGe膜50bを、RFスパッタ法により、スパッタガス種：Ar、スパッタガス圧：4×10<sup>-1</sup>Pa、投入電力：250Wの成膜条件にて、Geターゲットを用いて1nm成膜した。

【0072】更にこのGe膜50bの上にWO<sub>3</sub>膜30aを、DCスパッタ法により、スパッタガス種：O<sub>2</sub>、スパッタガス圧：5×10<sup>-1</sup>Pa、投入電力：4kWの成膜条件にて、WO<sub>3</sub>ターゲットを用いて20nm成膜した。

【0073】最後に紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗布し、高圧水銀ランプを用いてこの紫外線硬化樹脂を硬化させて保護層（樹脂層）60を形成し、本実施例1の光記録媒体100を作製した。

【0074】本実施例1で作製した光記録媒体100の記録特性を確認した。

【0075】実施例1の光記録媒体100に、一方面10a側から、波長が780nmのレーザ光を、NA（開口数）が0.5の対物レンズを通して、Sn-43原子%Bi膜20a面上に集光し、記録を行った。線速度は5.6m/sec、記録周波数は800kHz、記録レーザ波形はデューティ比50%の矩形波とした。このときの光記録媒体100の特性は、未記録部反射率は60%、記録レーザパワーは15mW、C/Nは55dB、変調度は75%であった。

【0076】この記録済みの光記録媒体100を、耐環境試験として、温度60℃、相対湿度90%の環境下で120時間保持した。その後C/N、未記録部反射率、変調度を測定したところ、測定誤差範囲内で何れの特性も変化が認められないことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

【0077】【実施例2】本実施例2の光記録媒体は、記録層を有し、外部エネルギーを付与することによってこの記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体において、この記録層はSnとBiとを含む第1層とこの第1層に近接しかつ外部エネルギーを付与することによって第1層と反応する第2層とを有し、この第1層にはSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質としてGeが添加され、この第2層は酸素を構成要素とする物質としてWO<sub>3</sub>を含み、Snよりも酸化されやすい被酸化物質としてGeからなる被酸化層が第1層の両側に積層されている光記録媒体である。即ち実施例1との違いは第1層に被酸化物質としてGeが添加された点である。図1を利用して本実施例2にかかる光記録媒体の一部断面構成を示す。

【0078】実施例2の光記録媒体100の作製は、記録層の第1層20としてSn-42.5原子%Bi-1

原子%Ge膜20bを用いた以外は実施例1の光記録媒体と同一の方法で作製した。従ってここではSn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20bの成膜条件を記載するにとどめる。

【0079】Sn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20bは、DCスパッタ法により、スパッタガス種：Ar、スパッタガス圧： $4 \times 10^{-1}$  Pa、投入電力：500Wの成膜条件にて、Sn-42.5原子%B i-1原子%Geターゲットを用いて70nm成膜した。

【0080】本実施例2で作製した光記録媒体100の記録特性を確認した。

【0081】実施例2の光記録媒体100に、一方面10a側から、波長が780nmのレーザ光を、NA（開口数）が0.5の対物レンズを通して、Sn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20b面上に集光し、記録を行った。線速度は5.6m/sec、記録周波数は800kHz、記録レーザ波形はデューティ比50%の矩形波とした。このときの光記録媒体100の特性は、未記録部反射率は60%、記録レーザパワーは15mW、C/Nは52dB、変調度は71%であった。

【0082】この記録済みの光記録媒体100を、耐環境試験として、温度60℃、相対湿度90%の環境下で120時間保持した。この後C/N、未記録部反射率、変調度を測定したところ、測定誤差範囲内で何れの特性も変化が認められないことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

【0083】更にこの記録済みの光記録媒体100について、上記耐環境試験よりも過酷な耐環境試験を行った。即ち温度70℃、相対湿度95%の環境下で48時間保持した。この後C/N、未記録部反射率、変調度を測定したところ、測定誤差範囲内で何れの特性も変化が認められないことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

#### 【0084】【実施例3】

（実施例3）本実施例3の光記録媒体は、記録層を有し、外部エネルギーを付与することによって記録層の光学特性を変化させて情報を記録する光記録媒体において、記録層はSnとBiとを含む第1層と該第1層と近接しかつ外部エネルギーを付与することによって該第1層と反応する第2層とを有し、この第1層にはSn及びBiよりも酸化されやすい被酸化物質としてGeが添加されており、第2層はS、Se及びTeのうちの1種以上を構成要素とする物質としてGeS<sub>2</sub>を含み、更にこの第1層とこの第2層の間にZnS-SiO<sub>2</sub>を含む第3層が積層されており、Sn及びBiより酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層としてTi<sub>2</sub>Gaからなる被酸化層が第1層の一方の側に積層されている光記録媒体である。本実施例3の光記録媒体は、外部エネルギーとしてレーザ光を用いた。図2に本実施例3にかかる光記録媒体の一部断面構成を示す。なお図2に用いられ

る符号については同種の要素については図1と同一の符号を用いた。

【0085】本実施例3の光記録媒体200は全体として円盤状の形態をしている。図2に示すように基板10と記録層の第2層30と記録層の第3層40と記録層の第1層20と被酸化層50と保護層（樹脂層）60とが積層形成されている。基板10は、厚さ1.2mmの透明なポリカーボネート製であって、円盤状に形成されている。光情報の記録、再生のためのレーザ光は基板の一方面10aから矢印Aのように入射する。基板10のレーザ光入射側である一方面10aは平滑面であり、他方面10bにはレーザ光を導くためのスパイラル状のトラック（案内溝）10cが形成されている。

【0086】基板10の他方面10b上に記録層の第2層30としてGeS<sub>2</sub>膜30bが積層され、その上に記録層の第3層40としてZn-20モル%SiO<sub>2</sub>膜40aが積層されている。このZn-20モル%SiO<sub>2</sub>膜40aの上に更に記録層の第1層20としてSn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20cが積層されている。更にこのSn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20cの上に被酸化層50としてTi<sub>2</sub>Ga膜50cが積層されている。即ち記録層の第1層20であるSn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20cの基板10と反対側に被酸化層50であるTi<sub>2</sub>Ga膜50cが積層されているという構成である。

【0087】更に記録層の第1層20であるSn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20cの上に記録層を覆って保護するために紫外線硬化樹脂からなる保護層（樹脂層）60が形成されている。

【0088】実施例3の光記録媒体200を下記のように作製した。

【0089】まず一方面10aに平滑面、他方面10bにトラック10cが形成された厚さ1.2mmのポリカーボネート製の円盤状の基板10を用意した。このトラック10cが形成された他方面10b上に、RFスパッタ法により、GeS<sub>2</sub>膜30bをスパッタガス種：Ar、スパッタガス圧： $4 \times 10^{-1}$  Pa、投入電力：500Wの成膜条件で、Geターゲットを用いて167nm成膜した。

【0090】次にこのGeS<sub>2</sub>膜30bの上に、RFスパッタ法により、ZnS-20モル%SiO<sub>2</sub>膜40aをスパッタガス種：Ar、スパッタガス圧： $4 \times 10^{-1}$  Pa、投入電力：250Wの成膜条件にて、ZnS-20モル%SiO<sub>2</sub>ターゲットを用いて2nm成膜した。

【0091】更にZnS-20モル%SiO<sub>2</sub>膜40aの上に、DCスパッタ法により、Sn-42.5原子%B i-1原子%Ge膜20cをスパッタガス種：Ar、スパッタガス圧： $4 \times 10^{-1}$  Pa、投入電力：500Wの成膜条件にて、Sn-42.5原子%B i-1原子%Geターゲットを用いて60nm成膜した。



【0092】更にこのSn-42.5原子%Bi-1原子%Ge膜20cの上にDCスパッタ法により、Ti<sub>2</sub>Ga膜50cを、スパッタガス種：Ar、スパッタガス圧：4×10<sup>-1</sup>Pa、投入電力：500Wの成膜条件にて、Ti<sub>2</sub>Gaターゲットを用いて2nm成膜した。

【0093】最後に紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗布し、高圧水銀ランプを用いてこの紫外線硬化樹脂を硬化させて保護層（樹脂層）60を形成し、本実施例3の光記録媒体200を作製した。

【0094】本実施例3で作製した光記録媒体200の記録特性を確認した。

【0095】実施例3の光記録媒体200に、一方面10a側から、波長が780nmのレーザ光を、NA（開口数）が0.5の対物レンズを通して、Sn-42.5原子%Bi-1原子%Ge膜20c面上に集光し、記録を行った。線速度は5.6m/sec、記録周波数は800kHz、記録レーザ波形はデューティ比50%の矩形波とした。このときの光記録媒体の特性は、未記録部反射率は62%、記録レーザパワーは13mW、C/Nは55dB、変調度は82%であった。

【0096】この記録済みの光記録媒体200を、耐環境試験として、温度60℃、相対湿度90%の環境下で120時間保持した。この後C/N、未記録部反射率、変調度を測定したところ、測定誤差範囲内で何れの特性も変化が認められないことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

【0097】なおこのとき、基板10とGeS<sub>2</sub>膜30bの間に更に被酸化層を加えても良い。

【0098】（比較例1）比較例1の光記録媒体は、実施例3の光記録媒体の記録層の第1層であるSn-42.5原子%Bi-1原子%Ge膜の代わりにSn-43原子%Bi膜を60nm成膜し、被酸化層であるTi<sub>2</sub>Ga膜を除いた光記録媒体である。後の基本的構成は実施例3と同一である。図3に本比較例1にかかる光記録媒体の一部断面構成を示す。なお図3に用いられる符号については同種の要素については図2と同一の符号を用いた。即ち比較例1の光記録媒体300は基板10と記録層の第2層30（GeS<sub>2</sub>膜30b）と記録層の第3層40（Zn-20mol%SiO<sub>2</sub>膜40a）と記録層の第1層20（Sn-43原子%Bi膜20d）と保護層（樹脂層）60とが積層形成されている。

【0099】比較例1の光記録媒体300の作製は、記録層の第1層20としてSn-43原子%Bi膜20dを用いたこと及び被酸化層50であるTi<sub>2</sub>Ga膜50cを積層しなかったこと以外は実施例3の光記録媒体200と同一の方法で作製した。

【0100】従ってここではSn-43原子%Bi膜20dの成膜条件を記載するととどめる。Sn-43原子%Bi膜20dは、DCスパッタ法により、スパッタガス種：Ar、スパッタガス圧：4×10<sup>-1</sup>Pa、投入電

力：500Wの成膜条件にて、Sn-43原子%Biターゲットを用いて60nm成膜した。

【0101】比較例1で作製した光記録媒体300の記録特性を確認した。

【0102】比較例1の光記録媒体300に、一方面10a側から、波長が780nmのレーザ光を、NA（開口数）が0.5の対物レンズを通して、Sn-43原子%Bi膜20d面上に集光し、記録を行った。線速度は5.6m/sec、記録周波数は800kHz、記録レーザ波形はデューティ比50%の矩形波とした。このときの光記録媒体300の特性は、未記録部反射率は63%、記録レーザパワーは13mW、C/Nは56dB、変調度は83%であった。

【0103】この記録済みの光記録媒体300を、実施例3と同一の耐環境試験を実施したところ、未記録部反射率が20%以下となり、明らかな記録特性の劣化が認められた。

【0104】

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、記録層がSnとBiとを含む第1層とこの第1層と反応する第2層とを有しているため、光学特性を変化させやすく、反射率等の記録特性に優れた効果を発揮できる。また記録層の第1層にSn及びBiより酸化されやすい被酸化物質を含む被酸化層が積層されているので、優れた耐久性を向上することができる。また被酸化物質として少なくともGa及び/又はGeを構成要素とする物質を用いた場合には耐久性の向上が著しい。更に被酸化物質を第1層の添加した場合には更に耐久性が向上する。

【0105】本発明の光記録媒体は、記憶層の第2層がS、Se及びTeのうちの1種以上を構成要素とする物質又は酸素を構成要素とする物質を含む層である場合には、耐久性に優れていると同時にまた反射率等の記録特性にも優れた効果を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1及び実施例2の光記録媒体の断面構成を概略的に示した図である。

【図2】 実施例3の光記録媒体の断面構成を概略的に示した図である。

【図3】 比較例1の光記録媒体の断面構成を概略的に示した図である。

【符号の説明】

10：基板	10a：基板の一方面
10b：基板の他方面	10c：トラック（案内溝）
20：記録層の第1層	
20a：Sn-43原子%Bi膜	
20b：Sn-42.5原子%Bi-1原子%Ge膜	
20c：Sn-42.5原子%Bi-1原子%Ge膜	
20d：Sn-43原子%Bi膜	
30：記録層の第2層	
30a：WO <sub>3</sub> 膜	30b：GeS <sub>2</sub> 膜

(10)

特開2001-180113

17

18

40:記録層の第3層

40a:Zn-20モル%SiO<sub>2</sub>膜

50:被酸化層

50a:Ge膜

50b:Ge膜

\*50c:Ti,Ga膜

60:保護層(樹脂層)

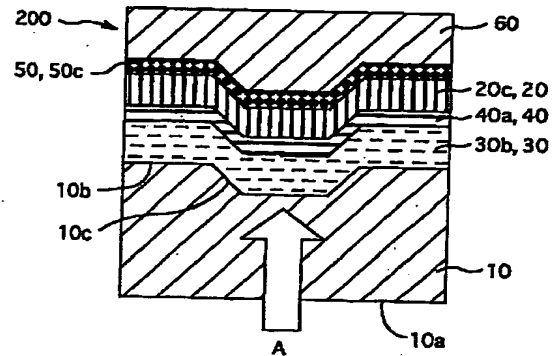
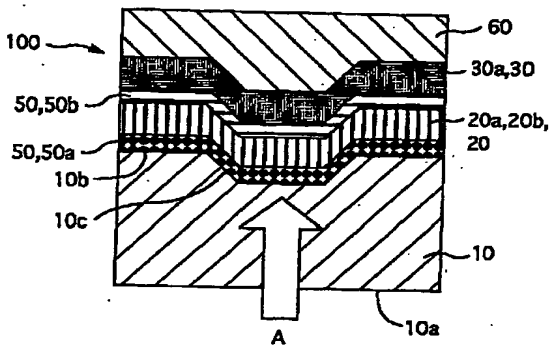
100:光記録媒体

200:光記録媒体

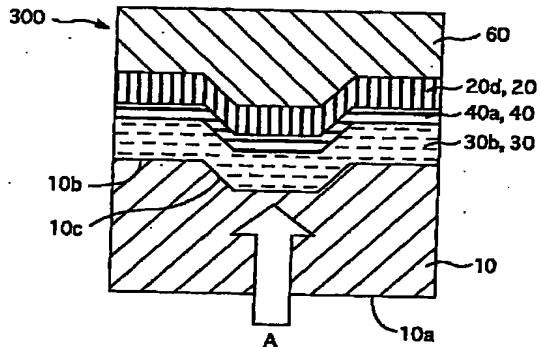
\*300:光記録媒体

【図1】

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 竹田 康彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 元廣 友美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA39 FA02 FA11

FA23 FB06 FB10 FB12 FB15

FB25 FB29

SD029 JA01 JB03 JB06 JB17 JC17